

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560850

研究課題名(和文) SOFCのクロム被毒劣化を解決する「電極反応場にクロムを固定化しない材料と運転」

研究課題名(英文) Approaches to suppress chromium poisoning degradation of SOFC by material and operation

研究代表者

谷口 俊輔 (TANIGUCHI, SHUNSUKE)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・特任教授

研究者番号：60590065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：SOFCのクロム被毒を抑制する研究を実施し、以下のことを明らかにした。過電圧増加による、電極反応場の電解質上へのクロム析出は、カソード材料によらない本質的な現象である。クロム蒸気との反応性の高いカソード材料(LSCF, BSCF等)では、電極表面でクロム蒸気をトラップする場合もある。電解質上に析出したクロムは、その後の過電圧の変化により、消失したり凝集したりするが、詳細なメカニズム解明につながる有益な情報を与える。

研究成果の概要(英文)：We studied chromium poisoning of solid oxide fuel cell (SOFC) cathode and clarified the following phenomena, which are useful for improvement of long-term stability of SOFC. With increasing cathode polarization, the amount of chromium deposition on the electrolyte surface near the electrode reaction sites increases. The deposition on the electrolyte surface which only depends on cathode polarization (not depends on the cathode material) is essential for understanding the chromium poisoning of SOFC. In the case of cathode material with higher reactivity, chromium vapor may be trapped on the cathode surface before reaching the electrode reaction sites. The deposited chromium on the electrolyte disappeared or segregated depending on cathode polarization change, which should offer beneficial information related to the Cr deposition mechanism.

研究分野：工学

キーワード：燃料電池 固体酸化物 クロム 空気極 劣化

1. 研究開始当初の背景

固体酸化燃料電池 (SOFC) は、高効率でクリーンな発電装置であり、資源の枯渇および地球温暖化問題を解決する革新的エネルギー技術として、様々な用途への実用化・大量普及が期待されている。しかし本格的な実用化・普及までには種々の技術課題が残されており、その1つとして、空気極 (カソード) のクロム被毒・劣化現象がある。この現象は、SOFC の作動温度が高温であるため、構成材料に用いられる耐熱金属材料 (ステンレス鋼等) からクロムが微量蒸発して、カソードに混入し長期的に劣化させるもので、クロム蒸発源を完全に除去することが困難である理由から、長期的な劣化要因として広く認識されている。従来研究では、一般的なカソード材料である (La,Sr)MnO₃ (LSM) では、発電反応に伴うカソード過電圧により電極反応場にクロムが固体として析出しセル性能が低下することが明らかにされ、クロムの析出機構として、酸素空孔が関与する電気化学的還元反応と、クロム析出の核となる物質の生成とその上に析出する化学的反応の2種類が提案され、(La,Sr)(Co,Fe)O₃ (LSCF) や La(Ni,Fe)O₃ (LNF) は、クロム被毒に対して LSM よりも高い耐性を示すなどの報告があった。

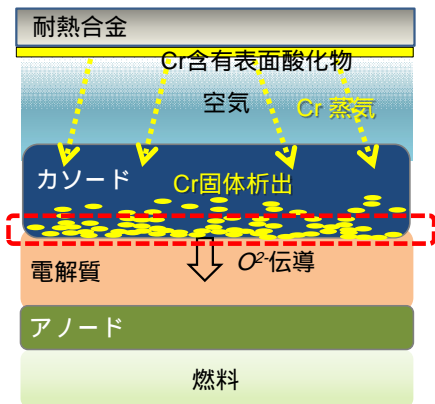


図1 SOFCにおけるクロム被毒

2. 研究の目的

本研究は、我々がこれまで行ってきたクロム被毒現象解明の研究成果に基づき、過電圧によるクロムの移動定量化、カソード/クロム分子相互作用の解明、クロムを固定化しないカソード材料の探索等を行うことによって、「析出したクロムを固定化せず再蒸発させる高耐久性カソード」のコンセプト実現を目指すものである。

3. 研究の方法

種々のカソード材料を用いて図2に示すセルを作製し、カソードの上にクロム板をのせて、図3に示す試験装置にセットし、セル温度 700 °C においてセルの発電試験を実施した。参照極/カソード間で測定した電圧 (カソード電位) と、交流抵抗 (オーミック抵抗 @ 10 kHz) を用いてカソード過電圧を計算し、カソード過電圧が所定値で一定になるよう電流密度を制御しながら 100 時間発電試験を実施した。試験終了時には、過電圧一定のまま温度を下げる条件、過電圧をゼロにしてから温度を下げる条件の他、逆過電圧を印加する条件も検討した。セル試験後のカソード断面は、STEM-EDS-EELS により分析した。

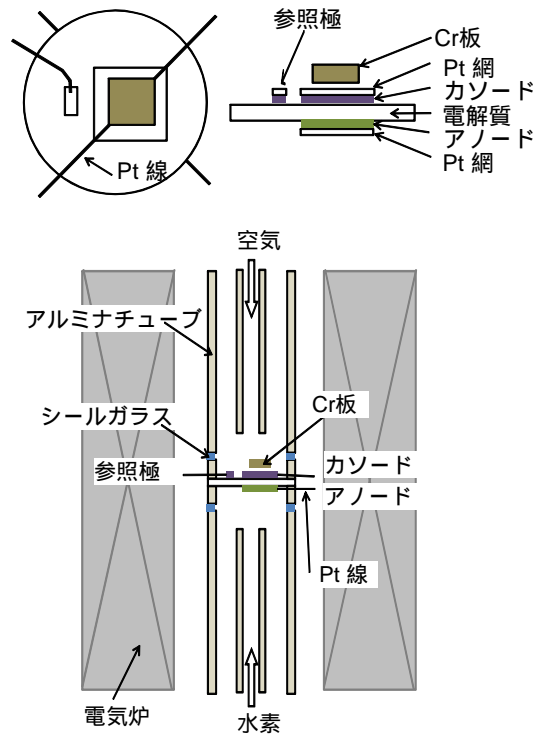


図2 セルと試験装置の構造

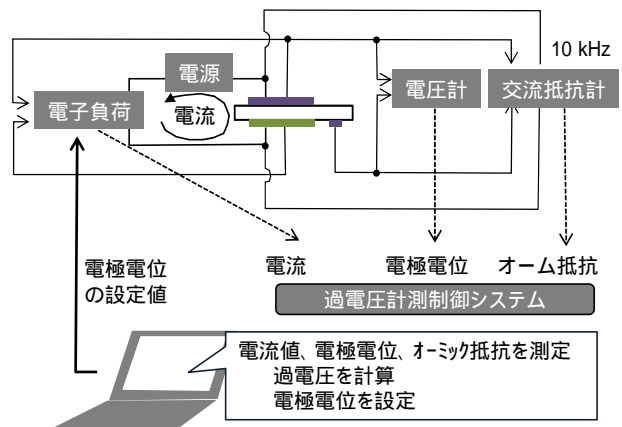


図3 過電圧を一定に制御するシステム

4. 研究成果

従来カソード材料である LSM, LSCF, 別のカソード材料として LNF, (Pr,Sr)MnO₃ (PrSM), (Nd,Sr)MnO₃ (NdSM), (Ba,Sr)(Co,Fe)O₃ (BSCF)を比較した結果, 電解質近傍にクロムが析出するタイプ (LSM, LNF, PrSM, NdSM) と, カソード表面にクロムが析出するタイプ (LSCF, BSCF) に分かれた. カソード過電圧の上昇によって析出速度が増加する (カソード過電圧がクロム析出を支配する) 傾向は共通であった. LSCF, BSCF は, カソード過電圧によりクロム蒸気との反応性が上昇すると考えられ, 混合伝導性との関連で調べる必要がある. このような反応性の差異による影響はあるものの, カソード過電圧によって電極反応場, 特に電解質 (ジルコニア等) 表面にクロムが析出する機構は, カソード材料によらず共通と考えられる.

電解質表面へのクロムの析出は, 電極反応に伴う酸素の化学ポテンシャル低下が, 電解質表面にも生じていることを示唆する. 電解質材料であるイットリアドープ安定化ジルコニア (YSZ) は本来電子伝導性を示さないため, ジルコニア表面に酸素空孔を生成させるためには, 電子伝導体が近傍に存在することが不可欠となるが, 析出クロム近傍のジルコニア表面は, カソード材料から分離した Mn, Ni, Nd などの酸化物が薄く覆っていることが確認され, これらの元素が電子伝導体として機能したと推測される. これらの元素は, セル作製時のカソード焼成工程 (高温) または, カソード過電圧下で表面に広がったと考えられる. また, 電子エネルギー損失分光 (EELS) によって, 析出クロム近傍におけるナノ領域の酸素濃度低下を確認し, 酸素空孔がクロム析出を促進する機構を支持するデータを得た. さらに過電圧によって, 析出したクロム上にも酸素空孔が発生し, 継続的に析出サイトとなることが示唆された.

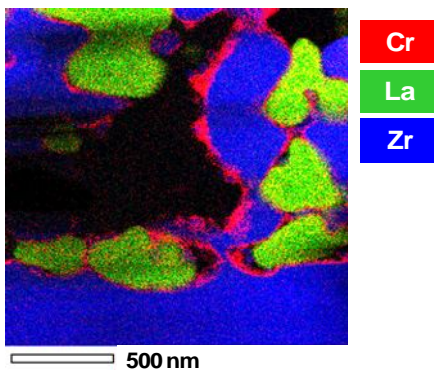


図4 LSM/ScSZ カソードの電極反応場近傍に析出したクロムの分布

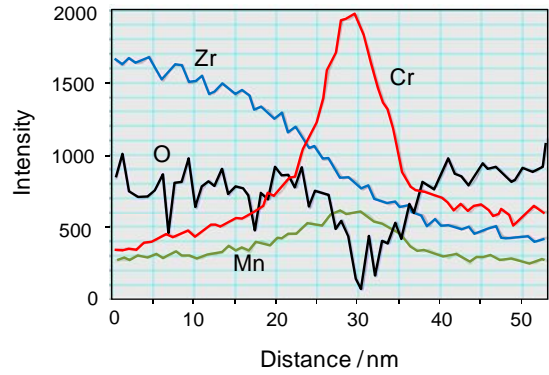


図5 STEM-EDS-EELS により分析した LSM/ScSZ カソードのジルコニア電解質上に析出したクロム近傍の元素分布

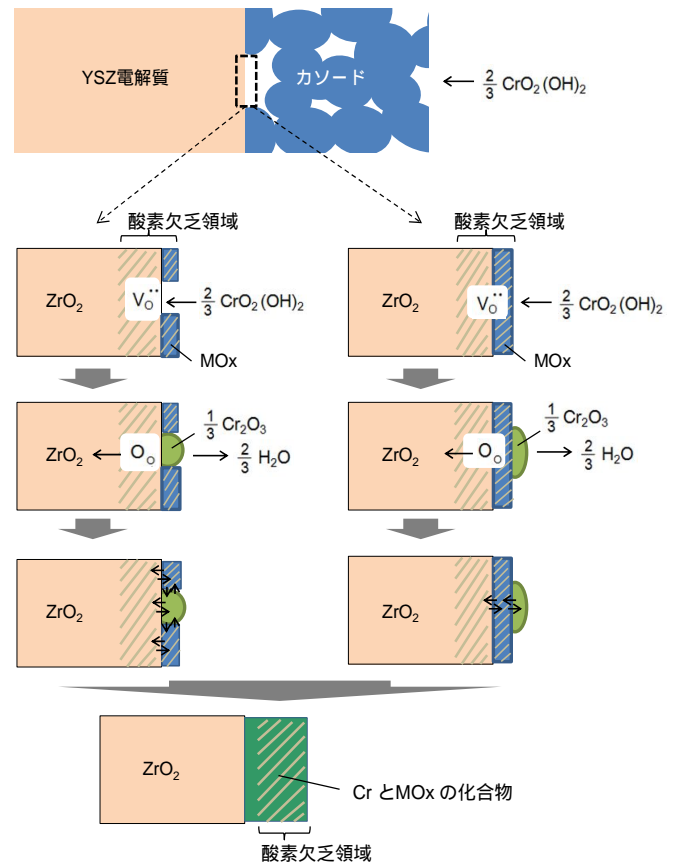


図6 カソード分極により促進される電解質上へのクロム析出メカニズム

YSZ を電解質に用いた場合，表面に析出したクロムは，内部に溶け込まず表面に留まっているため，過電圧変化によって再度蒸発・消失させられる可能性がある．また，カソード過電圧の変化によるクロム析出状態の変化を調べることで，クロム析出メカニズムの詳細を明らかにできる可能性もある．そこで，過電圧変化による電解質上のクロムの変化を調べた．カソード材料には，(1) Cr 蒸気との反応性が低いため，カソード過電圧がクロム析出分布に及ぼす影響を調べやすい，(2)カソード材料として性能が低く，微小な電流印加によって高い過電圧がかかるためカソード過電圧の影響を調べやすいという理由から NiO を用いた．

図7に試験後の NiO/YSZ カソードの断面 STEM-EDS マッピングを示す．(a) 過電圧ゼロでは 100 時間後においても，クロムの析出は見られなかった．(b) 過電圧 200 mV における 100 時間試験後（過電圧状態のまま温度を下げた条件）には，ジルコニア表面全体にクロム析出が見られ，NiO 表面へのクロム析出はなかった．(c) 過電圧 200 mV で 100 時間試験後，過電圧ゼロで 1 時間放置すると，ジルコニア表面の一部からはクロムがなくなり，一部のジルコニア / NiO 接触界面近傍には集中的にクロムが析出していた．また，図には示していないが，-200 mV の逆過電圧を 1 時間印加することにより，逆過電圧がかかったと推測される領域においてクロムが消失することも確認した．これらの結果から，過電圧状態におけるクロム析出の核生成とその後のクロム化合物成長というメカニズムが推測される．また，析出クロムを消失させる運転方法も原理的には可能であることを確認した．

このように，従来難しかった詳細メカニズムの解明につながる手法を開発するとともに，過電圧制御によりクロム被毒・劣化を抑制可能であることを明らかにした．

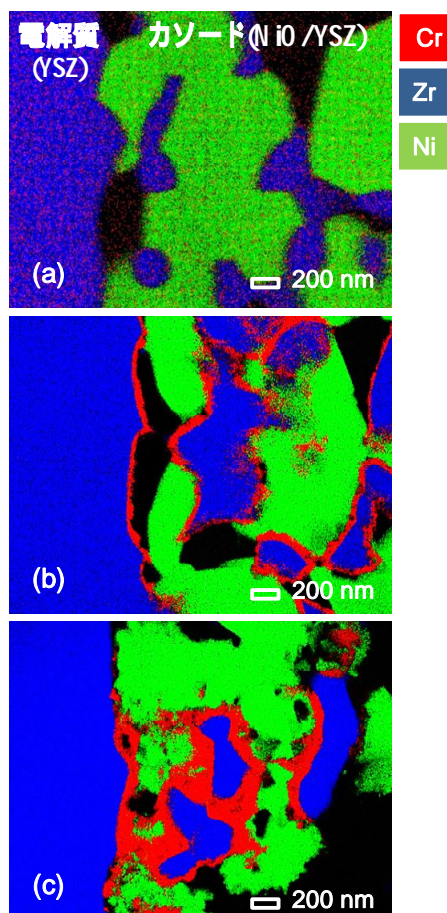


図7 NiO/YSZ カソードに析出したクロムの分布
 (a) 過電圧ゼロ (OCV 状態)で 100 時間
 (b) 過電圧 200 mV で 100 時間
 (c) 過電圧 200 mV で 100 時間
 過電圧をゼロにして 1 時間

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Eunjoo PARK, Shunsuke TANIGUCHI, Jyh-Tyng CHOU, Yuya TACHIKAWA, Yusuke SHIRATORI, Kazunari SASAKI, "Influence of Cathode Polarization on the Chromium Poisoning of SOFC Cathodes Consisting of LSM, LSCF and LNF", ECS Transactions, 査読有, 50(30), pp 21-25 (2013)
doi:10.1149/05030.0021ecst

Eunjoo PARK, Shunsuke TANIGUCHI, Takeshi DAIO, Jyh-Tyng CHOU, and Kazunari SASAKI, "Microscopic Observation on Deposited Chromium Near the Cathode Reaction Site of SOFCs and Influence of Cathode Polarization Change", ECS Transactions, 査読有, 57(1), pp. 1859-1864 (2013)
doi:10.1149/05701.1859ecst

Eunjoo PARK, Shunsuke TANIGUCHI, Takeshi DAIO, Jyh-Tyng CHOU, Kazunari SASAKI, "Influence of cathode polarization on the chromium deposition near the cathode/electrolyte interface of SOFC", Intl. J. Hydrogen Energy, 査読有, 39 (3), pp.1463-1475 (2014) doi:10.1016/j.ijhydene.2013.11.030

Eunjoo. PARK, Shunsuke TANIGUCHI, Takeshi DAIO, Jyh-Tyng CHOU, Kazunari SASAKI, "Comparison of chromium poisoning among solid oxide fuel cell cathode materials", Solid State Ionics, 査読有, 262, pp. 421-427 (2014) doi:10.1016/j.ssi.2014.01.047

[学会発表](計7件)

Eunjoo PARK, Shunsuke TANIGUCHI, Yuya TACHIKAWA, Yusuke SHIRATORI, and Kazunari SASAKI, "Influence of Cathode Polarization on the Chromium Poisoning of SOFC Cathode Materials LSM, LSCF and LNF." PRiME 2012(日米電気化学会合同大会)2012年10月10日, Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village (Hawaii, USA)

Eunjoo PARK, Shunsuke TANIGUCHI, Jyh-Tyng CHOU, Yuya TACHIKAWA, Yusuke SHIRATORI, Kazunari SASAKI, "Influence of cathode polarization on the chromium poisoning of SOFC cathodes consisting of LSM, LSCF and LNF." 第21回SOFC研究発表会, 平成24年12月17日, 科学技術館サイエンスホール(東京都千代田区)

Eunjoo PARK, Shunsuke TANIGUCHI, Takeshi DAIO, Jyh-Tyng CHOU, Kazunari SASAKI, "Comparison of Chromium Poisoning

Phenomena among SOFC Cathode Materials." 第50回化学関連支部合同九州大会, 平成25年7月6日, 北九州国際会議場(北九州市小倉北区)

Eunjoo PARK, Shunsuke TANIGUCHI, Takeshi DAIO, Jyh-Tyng CHOU, Kazunari SASAKI, "Microscopic Observation on Deposited Chromium near the Cathode Reaction Site of SOFCs and Influence of Cathode Polarization Change." 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 2013年10月8日, Okinawa Convention Center (Ginowan, Okinawa)

石橋大希, 谷口俊輔, 朴銀珠, 大尾岳史, 周致霆, 佐々木一成, 『固体酸化物形燃料電池のカソード過電圧の変化に伴うクロム析出状態の変化』第51回化学関連支部合同九州大会, 平成26年6月28日, 北九州国際会議場(北九州市小倉北区)

石橋大希, 谷口俊輔, 朴銀珠, 大尾岳史, 周致霆, 佐々木一成, 『SOFCのカソード過電圧の変化による電解質表面でのクロム析出挙動』2014年電気化学秋季大会, 平成26年9月27日, 北海道大学高等教育推進機構(札幌市北区)

石橋大希, 朴銀珠, 谷口俊輔, 井上侑子, 周致霆, 佐々木一成, 『SOFCカソードの電極反応場に析出したクロムへのカソード過電圧変化の影響』第23回SOFC研究発表会, 平成26年12月16日, 科学技術館サイエンスホール(東京都千代田区)

6. 研究組織

(1)研究代表者

谷口 俊輔 (TANIGUCHI SHUNSUKE)
九州大学

・水素エネルギー国際研究センター・特任教授
研究者番号: 60590065